

**Н.В. Кусяк\*, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик,  
В.І. Гриців\***

## **ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ InAs ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ $K_2Cr_2O_7$ —HBr— АЦЕТАТНА КИСЛОТА (ТРИЛОН Б)**

Досліджено механізм та кінетику хімічної взаємодії InAs з водними розчинами  $K_2Cr_2O_7$ —HBr—ацетатна кислота (трилон Б) у відтворюваних гідродинамічних умовах. Визначено основні закономірності хімічного травлення арсеніду індію і побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення. Показано, що водні розчини досліджуваних систем можна використовувати як полірувальні травильні композиції з невеликою швидкістю травлення поверхні монокристалічного InAs.

Досить часто розчини  $K_2Cr_2O_7$  у мінеральних кислотах застосовують для хімічного травлення різних напівпровідникових матеріалів. Унаслідок низької швидкості розчинення такі травильники придатні для обробки поверхні багатьох напівпровідникових сполук, у тому числі і сполук типу  $A^3B^5$ .

Так, водні розчини  $K_2Cr_2O_7$ —HBr—оксалатна кислота [1] використовували для хімічного травлення поверхні GaP та InP, причому швидкість травлення становила 1—3 мкм/хв для InP та 0,4—2,5 мкм/хв для GaP. Для хімічної обробки поверхні InAs перспективними є також травильники на основі водних розчинів  $K_2Cr_2O_7$ —HBr—оксалатна кислота та  $K_2Cr_2O_7$ —HBr—трилон Б [1, 2]. Швидкість хіміко-динамічного полірування (ХДП) у розчинах першої системи може змінюватись від 1 до 4,5 мкм/хв, а в розчинах другої — від 1 до 5 мкм/хв. Кінетику хімічного розчинення фосфідів галію та індію в водних розчинах  $K_2Cr_2O_7$ —HBr—HCl також досліджено в праці [1]. Автором було розмежовано області полірувальних і неполірувальних складів та з'ясовано, що швидкість розчинення становить 0,1—3,5 мкм/хв. Розчини цієї системи використовувались і для травлення InAs та InSb [1, 3].

У праці [4] водний розчин, що складався з 1 М  $K_2Cr_2O_7$ , 36 N  $H_2SO_4$  та 12 N HCl, використовували для хімічної обробки GaAs та InP з орієнтацією [001]. Якщо у такому травильнику була відсутня HCl, то це призводило до зниження швидкості травлення GaAs та припинення травлення поверхні InP. Зазначимо, що збільшення вмісту  $K_2Cr_2O_7$  у розчині покращує якість поверхні.

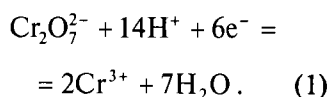
У даній праці у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням диска, що обертається, досліджено швидкість та механізм розчинення InAs у водних розчинах  $K_2Cr_2O_7$ —HBr—ацетатна кислота (трилон Б). Зразки InAs *n*-типу з орієнтацією [111] та питомим опором 0,03 Ом · см мали площу приблизно 0,5 см<sup>2</sup> і товщину 1,5—2 мм. Перед травленням з поверхні пластин видаляли порушений шар товщиною 50—80 мкм за допомогою травильника з об'ємними частками складових  $10HF + 6HNO_3 + 4H_2SO_4$  з наступною промивкою травильною композицією досліджуваної системи. Методика, що використовувалась для проведення експериментальних досліджень, описана в працях [2, 3].

Для приготування вихідних сумішей застосовували 1 N водний розчин  $K_2Cr_2O_7$ , 40 %-ну бромідну і 100 %-ну ацетатну кислоти та трилон Б (всі реагенти — марки «х.ч.»). Область розчинів, що вибрана для досліджень, подана на рис. 1, в.

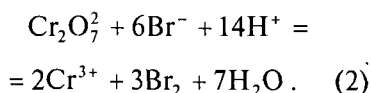
© Н.В. Кусяк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, В.І. Гриців, 2006

Рис. 1. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) та області полірувальних (1) і неполірувальних (2) водних розчинів  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —HBr—ацетатна кислота (а) та  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —HBr—трилон Б (б) при об'ємному співвідношенні  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{ацетатна кислота (трилон Б)}$  у вершинах А, В, С відповідно 20 : 70 : 10, 80 : 10 : 10 та 10 : 30 : 60 (в)

Біхромат калію в кислому середовищі окиснює поверхню InAs унаслідок хімічної реакції

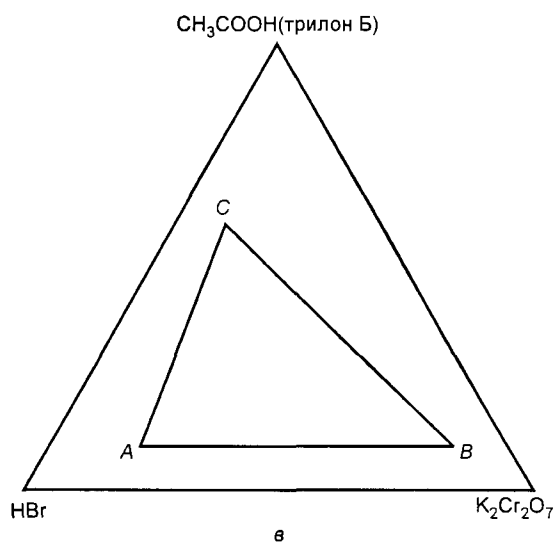
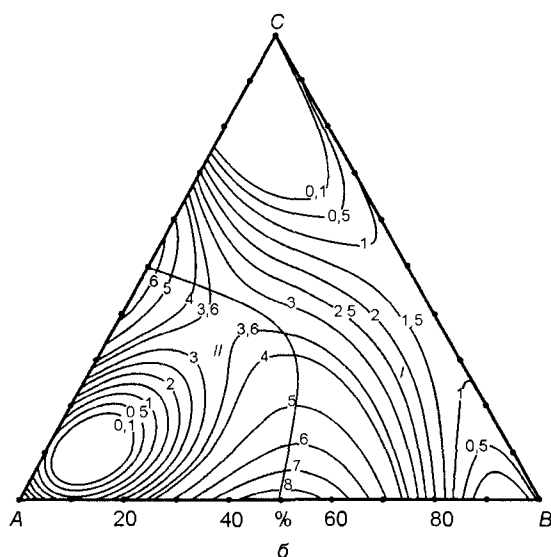
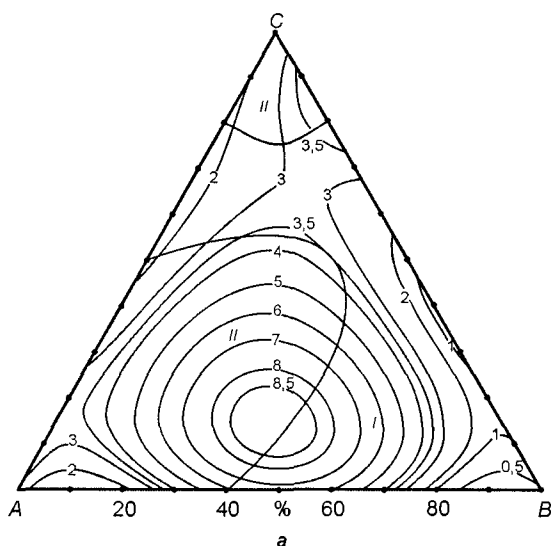


При цьому бромідна кислота розчиняє продукти окиснення, а ацетатна кислота або трилон Б сприяють комплексоутворенню в розчині. Активним компонентом травильника може бути також бром, оскільки в системі можлива така взаємодія:



Для досліджень використовували тільки свіжо-приготовлені розчини, і перед травленням всі травильники витримували протягом 60—80 хв для встановлення рівноваги хімічної взаємодії, що протікає між компонентами травильної суміші. Протравлені зразки промивали великою кількістю дистильованої води та висувували на повітрі.

Кількісною характеристикою процесу травлення є швидкість розчинення. Діаграми «склад травника—швидкість травлення» побудовані з використанням математичного планування експерименту на симплексах [5].



На рис. 1, а, б наведено концентраційні залежності швидкості розчинення InAs у водних розчинах  $K_2Cr_2O_7$ —HBr—ацетатна кислота (трилон Б). Видно, що розчинення InAs в травильних композиціях  $K_2Cr_2O_7$ —HBr— $CH_3COOH$  характеризується відносно невеликими швидкостями травлення (0,5—8,5 мкм/хв), причому найбільша швидкість спостерігається в розчинах, збагачених HBr та  $K_2Cr_2O_7$  (середня частина концентраційного трикутника), а для травильників, у складі яких переважає один із компонентів (кути А, В, С), є характерними мінімальні швидкості травлення (рис. 1, а). Проведені кінетичні дослідження дозволили розмежувати області розчинів за характером отримуваної після травлення поверхні InAs. Область полірувальних травильників (рис. 1, область І) у даній системі знаходиться в інтервалі об'ємних часток сумішей, %: (20—80)  $K_2Cr_2O_7$ ; (10—50) HBr; (10—50)  $CH_3COOH$ .

У випадку водних розчинів  $K_2Cr_2O_7$ —HBr—трилон Б максимальними швидкостями травлення InAs характеризуються дві області концентраційного трикутника (рис. 1, б). Перша з цих областей — це травильні суміші, в яких вміст HBr займає половину об'єму (середина сторони АС), а швидкість травлення становить 6—7 мкм/хв. При збільшенні або зменшенні вмісту цієї кислоти в травильній композиції швидкість розчинення зменшується. Аналогічна картина спостерігається і для вмісту  $K_2Cr_2O_7$ , адже в розчинах другої області, які наполовину складаються з цього компонента (середина сторони АВ), швидкість травлення максимальна і досягає 8,5 мкм/хв. Збільшення або зменшення вмісту водного розчину  $K_2Cr_2O_7$  призводить до уповільнення процесу розчинення. Травильники, склад яких відповідає кутам А, В і С діаграми Гіббса, як і у випадку водних розчинів системи  $K_2Cr_2O_7$ —HBr— $CH_3COOH$ , характеризуються найменшими (0,1—0,5 мкм/хв) швидкостями травлення. Область полірувальних травильників у цій системі обмежена об'ємними частками суміші, %: (10—80)  $K_2Cr_2O_7$ ; (10—60) HBr; (10—60) трилону Б. Поверхня зразків InAs після обробки в розчинах з неполірувальної області має матовий блиск.

Для деяких полірувальних розчинів системи  $K_2Cr_2O_7$ —HBr— $CH_3COOH$  із співвідношенням наведених вище об'ємних часток вихідних компонентів, % : 12,5  $K_2Cr_2O_7$  : 40 HBr : 47,5  $CH_3COOH$  (розчин 1), 62,5  $K_2Cr_2O_7$  : 16 HBr : 22,5  $CH_3COOH$  (розчин 2) та 47,5  $K_2Cr_2O_7$  : 30 HBr : 22,5  $CH_3COOH$  (розчин 3) були вивчені залежності швидкості травлення від швидкості обертання диска (рис. 2, а). Із рисунка зрозуміло, що процес розчинення має змішаний механізм, оскільки прямі, які відповідають розчинам 1 та 2, відтинають на осі ординат відрізки, а у випадку розчину 3 пряма може бути екстрапольована в початок координат, тобто процес розчинення InAs в даному розчині лімітується стадією дифузії.

Для цих же розчинів була вивчена і температурна залежність швидкості розчинення в інтервалі 279—312 К. З одержаних даних для розчинів 1, 2 і 3 визначено уявну енергію активації ( $E_a$ ): 16,1, 44,5 та 21,9 Кдж/моль, тобто температурна залежність вказує на змішаний механізм розчинення InAs в розчині, збагаченому на  $K_2Cr_2O_7$  (розчин 2), і на дифузійне лімітування у розчинах 1 та 3. Деяку розбіжність між результатами для розчину 1, отриманими при дослідженні залежності швидкості розчинення від швидкості перемішування (змішана кінетика) та її температурної залежності (дифузійне обмеження), можна пояснити тим, що або в змішаному механізмі розчинення переважають дифузійні процеси, або при підвищенні температури поверхня InAs частково пасивується, що призводить до незалежності швидкості розчинення від температури.

Для з'ясування механізму розчинення InAs в полірувальних травильниках системи  $K_2Cr_2O_7$ —HBr—трилон Б була досліджена залежність швидкості травлення від швидкості обертання диска (рис. 2, б) для розчинів з об'ємними частками складових 12,5  $K_2Cr_2O_7$  + 40 HBr + 47,5 трилону Б (розчин 1),

Рис. 2. Залежність швидкості розчинення InAs від швидкості обертання диска ( $T = 298\text{ K}$ ) у водних розчинах  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —HBr—ацетатна кислота (а) та  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —HBr—трилон Б (б) при об'ємному співвідношенні  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  : HBr : ацетатна кислота (трилон Б): 1 — 12,5 : 40 : 47,5; 2 — 80 : 10 : 10; 3 — 47,5 : 30 : 22,5

80  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 10 HBr + 10 трилону Б (розчин 2) та 47  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + +30 HBr + 22,5 трилону Б (розчин 3). Одержані дані свідчать про те, що розчинення InAs в суміші 1 протікає за змішаним механізмом, а у випадку розчинів 2 і 3 травлення лімітується дифузійними обмеженнями.

Вивчення температурних залежностей швидкості травлення підтверджує, що розчинення InAs в розчинах 2 і 3 дійсно обмежується стадіями дифузії, оскільки  $E_a$  дорівнює 21,8 і 15,3 кДж/моль. При розчиненні InAs в розчині 1  $E_a$  в області низьких температур становить 33,9 кДж/моль, а при високих температурах — 227,8 кДж/моль, тобто при низьких температурах процес розчинення InAs в цій суміші лімітується змішаною кінетикою, а при високих — стадією хімічної взаємодії.

Таким чином, досліджено характер хімічного травлення InAs в водних розчинах  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —HBr— $\text{CH}_3\text{COOH}$  (трилон Б). Побудовано концентраційні залежності швидкості розчинення та визначено лімітуючі стадії цього процесу. Показано, що водні розчини обох систем можна використовувати як полірувальні травильні композиції з невеликою швидкістю травлення поверхні монокристалічного InAs.

1. *Перевощикова В.А.* Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. — 1995. — № 2. — С. 5—29.
2. *Томашик В.Н., Кусяк Н.В., Томашик З.Ф., Даниленко С.Г.* Химическое травление арсенида индия растворами системы  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —HBr—шавелевая кислота // Конденсир. среды и межфаз. границы. — 2001. — 3, № 1. — С. 14—17.
3. *Кусяк Н.В., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Даниленко С.Г.* Растворение арсенида и антимонида индия в системе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —HBr—HCl— $\text{H}_2\text{O}$  // Укр. хим. журнал. — 2002. — 68, № 1. — С. 11—14.
4. *Adachi S., Kawaguchi H., Iwane G.* A new etchant system  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — $\text{H}_2\text{SO}_4$ —HCl for GaAs and InP // J. Mater. Sci. — 1981. — 16, N 9. — P. 2449—2456.
5. *Томашик В.Н., Сава А.А.* Применение математического планирования эксперимента для жидкостного травления полупроводников // Заводская лаборатория. — 1987. — 53, № 7. — С. 65.

\*Житомирський державний університет імені Івана Франка  
Вул. В. Бердичівська, 40  
10001 Житомир  
Інститут фізики напівпровідників  
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України  
Проспект Науки, 41  
03028 Київ

Отримано 28.02.2006

